

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194; 535.338.31

Экспертная оценка погрешности интенсивностей колебательно-вращательных линий водяного пара в базе данных HITRAN в диапазоне 2500–6500 см⁻¹

И.А. Василенко[✉], О.В. Науменко*

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 26.03.2024;
после доработки 10.04.2024;
принята к печати 11.04.2024

Проведена экспертная оценка погрешностей для интенсивностей колебательно-вращательных переходов водяного пара в базе данных HITRAN2020 в спектральном диапазоне 2500–6500 см⁻¹. Из сравнения с экспериментальными данными (Loos J., Birk M., Wagner G. Measurement of positions, intensities and self-broadening line shape parameters of H₂O lines in the spectral ranges 1850–2280 cm⁻¹ and 2390–4000 cm⁻¹ // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 203. P. 119–132) определены нормировочные коэффициенты вариационного расчета. Для полос поглощения (001)–(000), (020)–(000), (011)–(000) и (110)–(000) они составили 1,010; 1,007; 1,015 и 1,030 соответственно. С использованием вариационных расчетов и моделирования по методу эффективного гамильтониана проведена экспертиза экспериментальных данных из базы данных HITRAN2020, выявлены менее точные значения. На основе полученных результатов построен откорректированный список линий поглощения H₂¹⁶O в области 2500–6500 см⁻¹, который может быть полезен при проведении натурных экспериментов.

Ключевые слова: база данных HITRAN2020, вариационные расчеты, интенсивности колебательно-вращательных линий; HITRAN2020 database, variational calculation, intensity of vibrational-rotational line.

Введение

База данных (далее — БД) HITRAN2020 [1] является наиболее востребованной среди специалистов по молекулярной спектроскопии высокого разрешения. Наряду с информацией о параметрах спектральных линий БД HITRAN содержит оценки их точности, необходимые для ряда приложений. Последние версии БД HITRAN2020 [1] и GEISA2020 [2] наряду с экспериментальными включают значительное количество расчетных данных для ряда молекул, прежде всего для молекулы водяного пара. Как правило, это вариационные расчеты [3–9], основанные на потенциальной функции, оптимизированной с учетом экспериментальных колебательно-вращательных (КВ) уровней энергии, и *ab initio* функции дипольного момента. В частности, в диапазоне 2500–6500 см⁻¹ БД HITRAN2020 содержит более 41000 КВ-линий, при этом для 34500 линий интенсивности рассчитаны вариационным методом. Адекватное использование базы данных HITRAN2020 требует экспертной оценки точности приведенных параметров спектральных линий (см., например, [10]).

Основным критерием точности расчета является сравнение расчетных и экспериментальных данных.

Ввиду ограниченного количества высокоточных экспериментальных данных возникает вопрос: какова реальная точность вариационного расчета интенсивностей КВ-переходов на высоковозбужденные уровни энергии? Вариационные интенсивности в БД HITRAN2020 заимствованы в основном из расчета [4], а их заявленная точность меняется в широком диапазоне — от «хуже 20%» до «лучше 1%».

Цель настоящей работы — анализ экспериментальных и расчетных оценок погрешности интенсивностей КВ-переходов на состояния первой и второй триад в БД HITRAN2020 исходя как из внутренних критериев стабильности и равнозначности вариационных расчетов, так и из сравнения разных наборов вариационных и экспериментальных данных. Дополнительно к вариационным расчетам интенсивностей будут использоваться расчеты по методу эффективного гамильтониана (ЭГ).

Основные критерии оценки точности вариационных расчетов

В рассмотренном спектральном диапазоне содержится 41106 линий поглощения водяного пара. Для 34545 линий использованы расчетные интенсивности из работ [4–6]. Содержание БД HITRAN2020 в диапазоне 2500–6500 см⁻¹ отражено в табл. 1.

* Ирина Александровна Василенко (via@iao.ru);
Ольга Васильевна Науменко (olga@iao.ru).

Источники и содержание БД HITRAN2020 по интенсивностям КВ-переходов в диапазоне 2500–6500 см⁻¹

Источник	Количество линий	Диапазон, см ⁻¹	Интенсивность, см/молек.	Код точности	Интегральная интенсивность, см/молек.
[11]	16	3367–6317	5,4E-27–6,9E-22	3–8	7,00E-22
[7]	275	3164–6500	1,0E-29–7,0E-28	4	2,32E-26
[6]	1789	4076–6500	1,0E-29–1,7E-23	3–8	3,89E-22
[12]	3186	2510–4328	7,8E-27–2,5E-19	4–8	8,37E-18
[4]	30268	2500–6500	1,0E-30–2,8E-30	3, 6, 7	9,18E-19
[5]	2213	2505–6256	1,0E-30–2,4E-22	3, 6	2,82E-21
[13]	139	4190–4339	2,5E-26–1,2E-22	8	7,57E-22

Напомним, что коды точности в БД HITRAN2020 вводятся следующим образом: код 3 – 20% и хуже, 4 – 10–20%, 5 – 5–10%, 6 – 2–5%, 7 – 1–2%, 8 – лучше 1%. Несмотря на то что слабые линии поглощения с интенсивностями менее $1,0 \cdot 10^{-27}$ см/молек. составляют 67% от общего числа линий, их вклад в интегральное поглощение мал – $\sim 3,0 \cdot 10^{-5}\%$ от общей интенсивности. Конечно, для высоких температур этот вклад будет возрастать. Мы же ограничимся в основном анализом линий с интенсивностями не ниже $1,0 \cdot 10^{-27}$ см/молек.

Расчетная интенсивность составляет $\sim 10\%$ от суммарной интегральной интенсивности в рассматриваемом диапазоне, поэтому анализ точности и согласованности этих данных представляется актуальным. Основным критерий качества расчетных данных – их согласие с экспериментом. Как видно из табл. 1, в базу данных включены экспериментальные интенсивности для 3341 КВ-перехода. Этого количества явно недостаточно для уверенной оценки точности расчета во всем спектральном диапазоне. Поэтому для анализа качества расчетных данных будем также использовать так называемый внутренний критерий стабильности вариационного расчета, впервые предложенный в работе [14]. Он заключается в том, что интенсивности КВ-переходов рассчитываются для двух близких потенциальных поверхностей и функций дипольного момента. Отношение наибольшего и наименьшего значений интенсивности, рассчитанных таким образом, для данного КВ-перехода определяет коэффициент расхождения (разброса) (scattering factor [6]). Коэффициент разброса в интервале 1,0–1,05 соответствует стабильному расчету с погрешностью не более 5%, что является приемлемым для большинства современных измерений. Высокие коэффициенты разброса свидетельствуют о нестабильности и возможной большой погрешности расчета.

Можно выделить два случая. Во-первых, нестабильность расчета интенсивностей может быть обусловлена наличием резонансных взаимодействий между отдельными сильными и слабыми КВ-переходами и неточностью определения соответствующих волновых функций. Такие случаи немногочисленны, их сложно исправить, но можно отследить и уточнить экспертную оценку точности. Во-вторых, нестабильность расчета может быть связана с неопти-

мальным выбором функции дипольного момента: коэффициенты разброса могут быть высокими для большинства переходов в КВ-полосе поглощения либо расчет для определенного типа переходов или для определенной ветви оказывается нестабильным.

Наиболее проблемными для расчета вариационным методом являются интенсивности КВ-полос, связанных с возбуждением изгибного колебания [15–18]. Пока не существует универсального расчета, оптимального для всех КВ-полос. Так, в БД HITRAN2020 в рассмотренном диапазоне интенсивности КВ-переходов в полосе (030)–(000) были взяты из работы [6], хотя для всех остальных линий используются данные из [4, 5]. На рис. 1 приведены отношения экспериментальных [19] и расчетных [4, 6] интенсивностей для полосы (030)–(000). Можно видеть, что расчет [6] является существенно более точным.

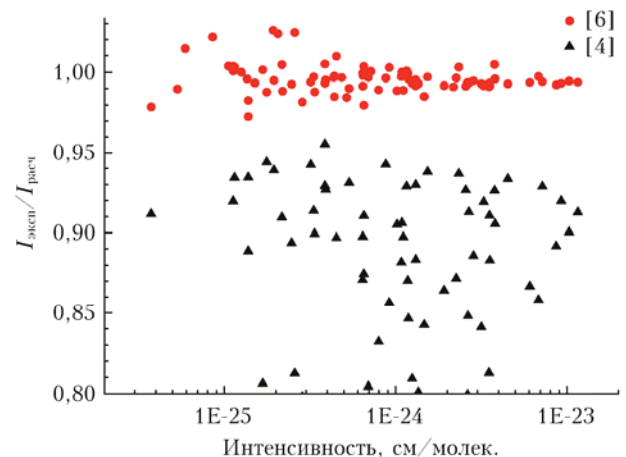


Рис. 1. Отношение экспериментальных [19] и расчетных [4, 6] интенсивностей для полосы (030)–(000)

Авторы вариационных расчетов указывают на их характерное свойство – «равноточность» расчетных интенсивностей, т.е. их погрешность остается постоянной как для сильных линий (что можно проверить соответствием с экспериментом), так и для слабых (см. например, [14]). Однако практика показывает, что свойство равноточности имеет ограниченный характер и может нарушаться при расчетах интенсивностей переходов на высоковозбужденные КВ-уровни энергии.

Анализ согласованности и точности вариационных данных для КВ-полос, связанных с первой и второй триадами взаимодействующих состояний

Для всех рассмотренных шести КВ-полос: (001)–(000), (100)–(000), (020)–(000), (011)–(000), (110)–(000), (030)–(000), — основным источником экспериментальной информации являются работы [12] (всего 2213 линий) и [13] (139 линий). Используются также 16 КВ-переходов из [11]. Расчетные интенсивности представляют собой данные [4] для всех КВ-полос, кроме полосы (030)–(000), для которой используется композиция данных [4, 6, 7]. В полосе (100)–(000) кроме оригинального расчета [4] использовался также его вариант [5], нормированный исходя из соответствия экспериментальным данным. Расчетные интенсивности из [4] и [5] ограничены кодами точности 3 и 6.

Полоса (001)–(000) является самой сильной в рассматриваемом диапазоне. Анализ данных на рис. 2 позволяет заключить, что вариационный расчет [4] регулярно ниже экспериментальных данных и требует нормировки с корректирующим фактором 1,01. Коды точности для расчетных интенсивностей

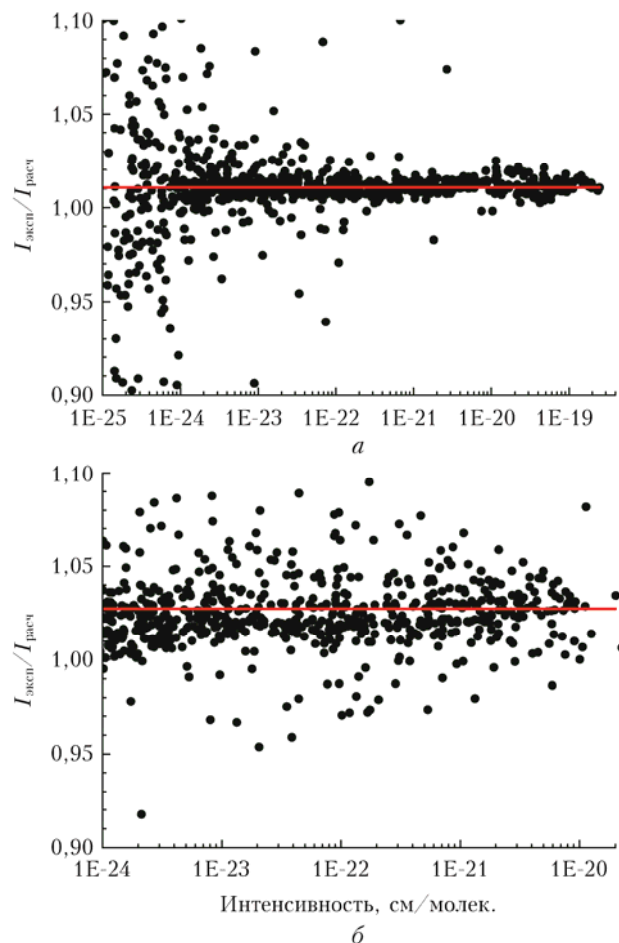


Рис. 2. Отношение экспериментальных [12, 13] и расчетных [4] интенсивностей для полос: (001)–(000) (а) и (100)–(000) (б)

определены без учета коэффициентов разброса. Всем интенсивностям выше $1,0 \cdot 10^{-26}$ см/молек. (594 линии) присвоен код точности 6 (2–5%), что представляется разумным. Однако все остальные интенсивности (2094 линии) имеют самый низкий код точности — 3, т.е. хуже 20%. Представляется логичным использовать код точности 5 (5–10%) для линий с интенсивностями порядка 10^{-27} см/молек. (всего 450 таких линий).

Для оценки точности расчетных интенсивностей КВ-переходов полосы (100)–(000) использовались отношения 1095 высокоточных экспериментальных данных из работ [12, 13] и вариационного расчета [4], представленные на рис. 2, б. Очевидно, что дисперсия отклонений от среднего отношения существенно больше, чем для полосы (001)–(000), т.е. вариационный расчет для (100)–(000) менее точен. Поскольку данные вариационного расчета вновь лежат ниже экспериментальных, нормировочный фактор в этом случае составляет 1,025. Именно такой корректирующий множитель для оригинального расчета [4] использован в БД HITRAN2020 для ряда переходов в полосе (100)–(000) с интенсивностями от $1,5 \cdot 10^{-22}$ до $1,0 \cdot 10^{-30}$ см/молек. (2198 линий). Однако для оставшихся 185 линий с интенсивностями в интервале $1,0 \cdot 10^{-25}$ — $1,1 \cdot 10^{-30}$ см/молек. по непонятной причине использован ненормированный расчет [4].

С учетом наблюдаемой дисперсии отношения $I_{\text{эксп}}/I_{\text{расч}}$ (см. рис. 2, б) представляется целесообразным понизить код точности с 6 до 5 для расчетных интенсивностей порядка 10^{-26} см/молек. (всего 256 линий) и, напротив, повысить код точности с 3 до 4 для 356 линий с интенсивностями порядка 10^{-27} см/молек.

Отношения высокоточных экспериментальных интенсивностей из [12] (793 линии) и соответствующих вариационных значений [4] для полосы (020)–(000) приведены на рис. 3, а. Как видно из рисунка, вариационный расчет требует корректировки на 1,007, чтобы соответствовать эксперименту. Экспериментальные интенсивности в полосе (020)–(000) очень хорошо согласуются с расчетными данными [4]. С учетом этого можно повысить код точности с 3 до 5 для 326 линий с интенсивностями порядка 10^{-27} см/молек.

Полоса (011)–(000) является второй по интегральной интенсивности после (001)–(000). Всего 280 высокоточных экспериментальных интенсивностей из работ [11–13] доступны для сравнения с вариационным расчетом [4], в основном это переходы (011)–(010) [13]. Для сравнения также использовались экспериментальные интенсивности 31 КВ-линии (011)–(000) из недавней работы [19] (см. рис. 3, б). Нормировочный множитель для вариационного расчета составил 1,016 по данным [19] и 1,014 — по данным [12].

Проверка нормировки вариационного расчета для полосы (110)–(000) проводилась с использованием 146 экспериментальных интенсивностей полосы (110)–(010) [12] (рис. 4). Нормировочный множитель составил 1,030. Остальные линии в БД, включая

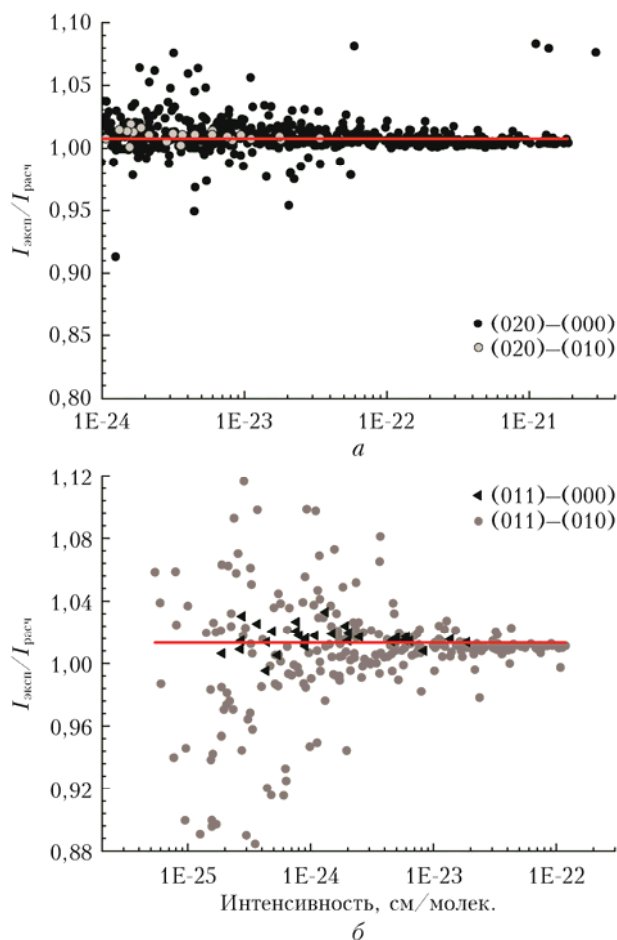


Рис. 3. Отношение экспериментальных и расчетных интенсивностей для полос: (020)–(010) [13, 4] и (020)–(000) [12, 4] (а); (011)–(010) [12, 4] и (011)–(000) [19, 4] (б)

самые сильные, для полос (011)–(000) и (110)–(000) представляют собой вариационный расчет [4]. Таким образом, оценка точности вариационного расчета критически важна для данных полос. С целью дополнительной проверки относительной точности вариационного расчета был проведен модельный расчет интенсивностей методом эффективных операторов [20] при подгонке параметров дипольного момента расчетных [4] интенсивностей КВ-переходов в полосах (011)–(000) и (110)–(000). Результаты этого расчета показаны на рис. 5. Среднеквадратичное отклонение (СКО) подгонки составило 2,1; 3,0 и 7,3% для (011)–(000) (833 линии), (110)–(000) (582 линии) и (030)–(000) (256 линий) соответственно.

Таким образом, можно заключить, что относительная точность (стабильного) расчета интенсивностей КВ-переходов в полосах (011)–(000) и (110)–(000) [4] в среднем не хуже 2–3%. В результате калибровки на надежный эксперимент можно получить высокоточные откорректированные расчетные списки интенсивностей КВ-переходов рассмотренных полос. После учета нормировки можно принять заявленный в HITRAN2020 код точности 6 для вариационного расчета интенсивностей [4] в случае полос (011)–(000) и (110)–(000).

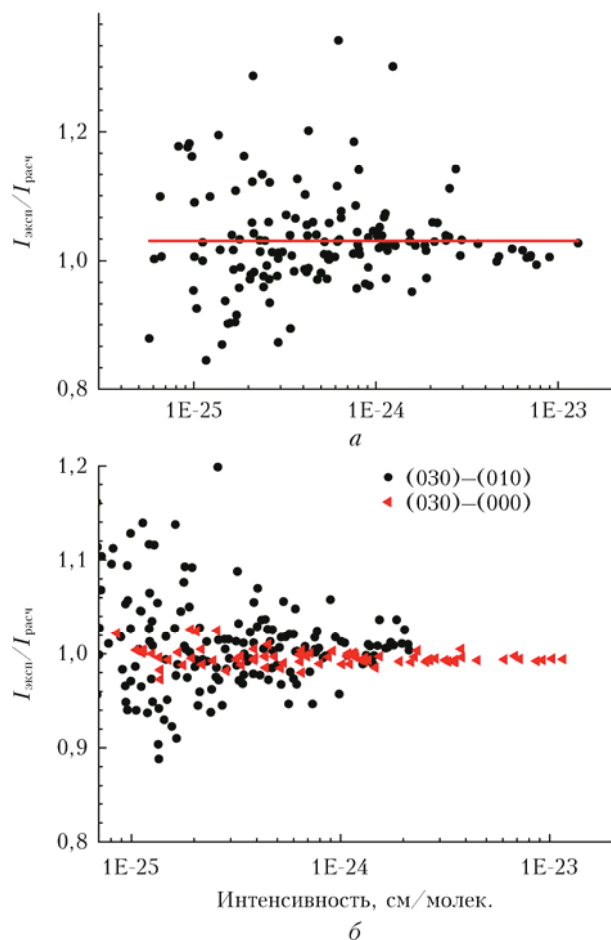


Рис. 4. Отношение экспериментальных и расчетных интенсивностей для полос: (110)–(010) [12, 4] (а); (030)–(010) [12, 6] и (030)–(000) [19, 6] (б)

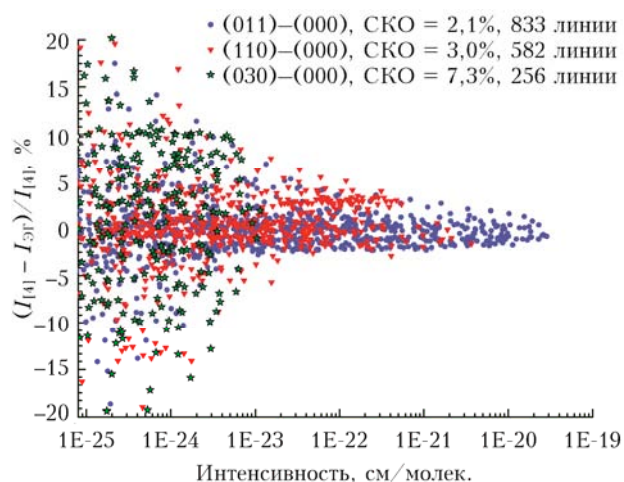


Рис. 5. Отклонение интенсивностей, рассчитанных на основе вариационного метода [4], от соответствующих значений, полученных в рамках метода эффективного гамильтониана

КВ-полоса (030)–(000), самая слабая из полос, соответствующих состояниям обеих триад, в $1,7 \times 10^4$ раз слабее полосы (001)–(000). На рис. 4, б приведено сравнение экспериментальных интенсивностей

КВ-переходов полосы (030)–(010) из [12] и (030)–(000) из [19] с вариационным расчетом [6]. Можно отметить очень хорошее согласие данных [19] с расчетом, в то время как данные [12] демонстрируют отклонения от расчета до 20%.

Из всех ранее рассмотренных полос поглощения только для (030)–(000) наблюдается такое разнообразие использованных расчетных данных для интенсивностей: они были заимствованы из работ [4, 6, 7]. На рис. 6 приведены расчетные интенсивности КВ-переходов полосы (030)–(000) с разными кодами точности. Можно видеть, что самая сильная линия ~ 5530 см⁻¹ имеет код точности 3 (хуже 20%), тогда как самые слабые переходы с интенсивностями порядка 10⁻²⁸–10⁻²⁹ см/молек. имеют самый высокий код точности 8 (лучше 1%). Подобная неразбериха с кодами точности обусловлена ошибкой, допущенной в [1] при составлении списка линий поглощения (030)–(000). Проверка данных из [6] показала, что для многих линий с кодом точности 8 коэффициенты разброса в [6] были значительно выше единицы.

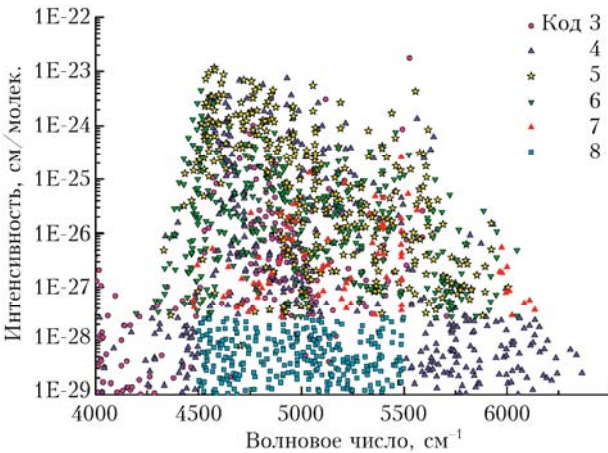


Рис. 6. Коды точности расчетных интенсивностей для КВ-переходов полосы (030)–(000) в БД HITRAN2020 [1] (см. цветной рисунок на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.37-2024/iss.05>)

Интересно, что самая сильная линия 954–827 в полосе (030)–(000) с центром 5526,2753 см⁻¹ и интенсивностью 1,75 · 10⁻²³ см/молек. заимствует

интенсивность за счет небольшого резонансного перемешивания с соответствующим КВ-переходом из очень сильной полосы (011)–(000). По этой причине коэффициент разброса для этой линии в [6] велик – 1,38, что и приводит к коду точности 3. В данной ситуации, на наш взгляд, предпочтительнее использовать для самых сильных линий с $I > 1,0 \cdot 10^{-25}$ см/молек. и кодом точности 3–4 экспериментальные данные из работы [11] с учетом ошибки, указанной там.

С учетом проблем в вариационном расчете [6] предлагается также использовать более общие критерии установления кодов точности для КВ-переходов в полосе (030)–(000), подобно тому, как это сделано в остальных выше рассмотренных полосах. При этом необходимо учитывать правильные коэффициенты разброса из [6]. Конечно, все переходы с интенсивностями $I < 1,0 \cdot 10^{-26}$ см/молек. должны иметь код точности 3, т.е. 20% и хуже.

Оценка погрешности интенсивностей спектральных линий в экспериментальных данных

Во всем рассмотренном спектральном диапазоне в БД HITRAN2020 использовались экспериментальные данные по интенсивностям в основном из двух работ [12, 13]. При этом точность данных [13] (всего 139 линий) была заявлена как «менее одного процента», тогда как точность экспериментальных интенсивностей из [12] (всего 3186 линий) варьировалась от 10–20% до < 1% – 1970 линий. На сегодняшний день эта работа содержит наибольшее количество высокоточных экспериментальных данных по интенсивностям водяного пара.

Тщательное сравнение данных работ [12, 13] с вариационными расчетами [4, 6], а также выполненное в настоящей работе моделирование интенсивностей КВ-переходов методом ЭГ показало, что в ряде случаев заявленная в [13] точность экспериментальных интенсивностей 1–2% и < 1% представляется существенно завышенной. В табл. 2 в качестве примера приведены экспериментальные интенсивности из [13] с наибольшими отклонениями от расчетных данных [6] в сравнении с расчетом

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные [13] интенсивности КВ-переходов молекулы Н₂¹⁶О*

Волновое число, см ⁻¹	VIB	J K _a K _c	VIB	J K _a K _c	Интенсивность, см/молек.			Δ ₁ , %	Δ ₂ , %
					ЭГ	[13]	[4]		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4196,44081	0 0 1	7 5 2	0 0 0	7 1 7	6,15E-26	7,13E-26	6,20E-26	13,8	0,8
4200,14297	0 0 1	11 7 5	0 0 0	11 3 8	3,14E-26	3,65E-26	2,85E-26	14,0	-10,0
4206,94163	0 0 1	6 6 0	0 0 0	6 2 5	5,40E-26	4,57E-26	5,40E-26	-18,3	0
4219,46056	0 0 1	7 6 1	0 0 0	7 2 6	4,45E-26	5,21E-26	4,47E-26	14,7	0,6
4224,55566	0 0 1	9 7 3	0 0 0	9 3 6	6,11E-26	5,21E-26	5,88E-26	-17,2	-3,7
4259,45814	0 0 1	9 6 3	0 0 0	9 2 8	4,73E-26	4,31E-26	4,92E-26	-9,7	3,8
4259,56068	0 0 1	8 8 0	0 0 0	7 6 1	1,70E-24	1,87E-24	1,84E-24	8,7	7,0
4259,56541	0 0 1	8 8 1	0 0 0	7 6 2	5,69E-25	5,23E-25	6,15E-25	-8,7	7,5
4271,02307	1 0 0	10 5 5	0 0 0	9 2 8	1,85E-25	1,70E-25	1,83E-25	-8,9	0
4272,41314	0 0 1	12 3 9	0 0 0	12 1 12	3,84E-26	3,56E-26	3,96E-26	-8,0	3,0

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4276,29089	0 0 1	9 5 4	0 0 0	9 1 9	4,05E-26	5,22E-26	4,40E-26	22,3	7,9
4283,84395	0 0 1	8 7 1	0 0 0	8 3 6	5,53E-26	6,45E-26	5,72E-26	14,2	3,1
4285,52490	1 0 0	8 7 1	0 0 0	7 4 4	4,05E-26	4,37E-26	4,02E-26	7,4	-0,7
4310,38481	1 0 0	10 7 4	0 0 0	9 4 5	2,71E-26	2,47E-26	2,76E-26	-9,6	1,8
4315,93158	1 0 0	11 6 5	0 0 0	10 3 8	4,77E-26	5,35E-26	4,74E-26	10,9	-0,6
4326,29528	0 0 1	7 6 1	0 0 0	6 2 4	3,27E-26	3,68E-26	3,28E-26	11,2	0
4328,73582	0 0 1	10 9 1	0 0 0	9 7 2	2,69E-25	2,48E-25	2,59E-25	-8,1	-3,8
4335,41061	0 0 1	7 5 3	0 0 0	6 1 6	1,80E-25	1,71E-25	1,81E-25	-5,2	1,1

$$* \Delta_1 = (I_{[13]} - I_{[4]})/I_{[13]}, \%; \Delta_2 = (I_{[4]} - I_{ЭГ})/I_{ЭГ}, \%.$$

по методу ЭГ. Видно, что расчетные интенсивности, полученные по методу ЭГ и вариационным способом [6], согласуются друг с другом существенно лучше, чем с экспериментом [13], что свидетельствует о завышенной точности экспериментальных данных. В пользу этого предположения говорит также то, что отношение экспериментальных интенсивностей компонент квазивырожденного дублета 4259,56541 (001) [8 8 1] – (000) [7 6 2] и 4259,56068 (001) [8 8 0] – (000) [7 6 1] из [13] 1 : 3,57 далеко от предписанного теорией 1 : 3.

В табл. 3 в качестве примера приведены интенсивности КВ-переходов из [12], которые отклоняются от расчетных данных [4] за пределами заявленной в [12] ошибки. И вновь наблюдаются, как и для работы [13], рассогласования в интенсивностях компонент квазивырожденных дублетов. Так, например, интенсивности КВ-переходов 3546,89861

и 3546,89411 см^{-1} соотносятся как 2,78 : 1 вместо 3 : 1 по КВ-теории. Расчет интенсивностей по методу ЭГ, приведенный в табл. 3, как и ранее, подтверждает корректность вариационных значений и дает основание для критического пересмотра экспериментальных интенсивностей.

Отметим также, что расчетные значения интенсивностей [4], выбранные для проверки экспериментальных данных, проверялись на стабильность с учетом коэффициента разброса, что является важным ограничением. Так, например, три самых больших отклонения расчетных интенсивностей от эксперимента, наблюдаемые для самых сильных КВ-переходов в полосе (020)–(000) на рис. 3, а, обусловлены не погрешностью экспериментальных данных, а нестабильностью расчета [4].

В табл. 4 приведен пример вырожденных КВ-переходов для молекулы H_2O из БД HITRAN2020.

Таблица 3

Экспериментальные [12] и расчетные интенсивности КВ-переходов $\text{H}_2^{16}\text{O}^*$

Волновое число, см^{-1}	Интенсивность, $\text{см}^2/\text{молек.}$			R	Код	$\Delta, \%$	VIB	J K _a K _c			VIB	J K _a K _c		
	Эксперимент [12]	Расчет [4]	Расчет ЭГ											
3273,07687	0,289E-24	0,261E-24	0,247E-24	1,105	6	5,2	0 0 1	7 1 7	0 0 0	7 5 2				
3307,18547	0,122E-24	0,111E-24	0,103E-24	1,103	6	5,5	0 0 1	6 1 6	0 0 0	6 5 1				
3311,75963	0,973E-25	0,109E-24	0,103E-24	0,892	6	4,9	0 0 1	7 2 5	0 0 0	7 6 2				
3329,83618	0,372E-24	0,349E-24	0,342E-24	1,065	7	1,5	0 0 1	9 6 4	0 0 0	9 8 1				
3333,30467	0,141E-24	0,116E-24	0,110E-24	1,222	6	4,2	0 0 1	8 6 3	0 0 0	8 8 0				
3458,54156	0,420E-22	0,375E-22	0,374E-22	1,120	7	-0,1	0 0 1	12 2 11	0 0 0	13 2 12				
3458,54601	0,109E-21	0,113E-21	0,112E-21	0,968	7	-0,4	0 0 1	12 1 11	0 0 0	13 1 12				
3479,37099	0,743E-22	0,793E-22	0,738E-22	0,936	6	6,6	0 0 1	8 7 1	0 0 0	9 7 2				
3479,37456	0,270E-22	0,264E-22	0,246E-22	1,021	6	6,7	0 0 1	8 7 2	0 0 0	9 7 3				
3479,64171	0,278E-22	0,264E-22	0,263E-22	1,050	8	0,2	1 0 0	7 5 2	0 0 0	7 6 1				
3479,64659	0,804E-23	0,833E-23	0,830E-23	0,965	7	0,0	1 0 0	7 5 3	0 0 0	7 6 2				
3519,34756	0,126E-24	0,164E-24	0,156E-24	0,767	6	4,8	1 0 0	13 4 9	0 0 0	13 5 8				
3525,44909	0,208E-24	0,238E-24	0,230E-24	0,874	6	3,2	1 0 0	12 4 8	0 0 0	12 5 7				
3546,89411	0,269E-20	0,251E-20	0,254E-20	1,070	7	-1,7	0 0 1	9 0 9	0 0 0	10 0 10				
3546,89861	0,749E-20	0,753E-20	0,762E-20	0,995	7	-1,5	0 0 1	9 1 9	0 0 0	10 1 10				
3578,06957	0,117E-24	0,142E-24	0,148E-24	0,826	5	5,2	1 0 0	12 4 8	0 0 0	13 3 11				
3683,75696	0,301E-24	0,271E-24	0,278E-24	1,111	6	3,1	1 0 0	10 6 5	0 0 0	11 3 8				
3749,27439	0,893E-23	0,988E-23	0,103E-22	0,903	6	-5,0	0 0 1	5 2 3	0 0 0	6 0 6				
3820,85698	0,102E-23	0,122E-23	0,121E-23	0,836	5	-0,5	0 0 1	8 3 6	0 0 0	9 1 9				
3919,08704	0,330E-24	0,370E-24	0,365E-24	0,890	6	0,9	0 0 1	7 4 3	0 0 0	8 0 8				
3928,23672	0,686E-22	0,632E-22	0,614E-22	1,085	8	2,5	0 0 1	11 2 10	0 0 0	11 0 11				
3935,78510	0,113E-23	0,771E-24	0,742E-24	1,472	6	3,5	0 0 1	14 2 12	0 0 0	14 2 13				
3936,03587	0,291E-24	0,256E-24	0,246E-24	1,137	6	3,3	0 0 1	14 3 12	0 0 0	14 1 13				
3962,03492	0,679E-21	0,619E-21	0,601E-21	1,097	8	2,5	0 0 1	12 1 12	0 0 0	11 1 11				
3962,04187	0,182E-20	0,186E-20	0,180E-20	0,980	8	2,5	0 0 1	12 0 12	0 0 0	11 0 11				

* $\Delta = (I_{[4]} - I_{ЭГ})/I_{[4]}, \%$; $R = I_{[12]}/I_{[4]}$; «код» — код точности для интенсивности, как в БД HITRAN2020.

Вырожденные КВ-переходы H_2^{16}O в БД HITRAN2020*

Волновое число, cm^{-1}	Интенсивность, $\text{cm}^2/\text{молек.}$		R	Код	VIB	J K _a K _c	VIB	J K _a K _c
	[4], [12]**	[4]						
3346,79610	0,989E-25	0,823E-25	1,202	6	0 0 1	12 9 3	0 0 0	13 9 4
3346,79741	0,273E-25	0,273E-25	1,000	6	0 0 1	12 9 4	0 0 0	13 9 5
3650,84342	0,102E-23	0,875E-24	1,167	6	0 0 1	11 10 2	0 0 0	11 10 1
3650,84343	0,291E-24	0,291E-24	1,000	6	0 0 1	11 10 1	0 0 0	11 10 2
3913,85456	0,238E-23	0,222E-23	1,072	8	0 0 1	10 9 1	0 0 0	9 9 0
3913,85466	0,736E-24	0,736E-24	1,000	6	0 0 1	10 9 2	0 0 0	9 9 1
3921,78274	0,230E-24	0,181E-24	1,269	6	0 0 1	11 10 2	0 0 0	10 10 1
3921,78274	0,602E-25	0,602E-25	1,000	6	0 0 1	11 10 1	0 0 0	10 10 0
3934,26208	0,141E-23	0,121E-23	1,167	6	0 0 1	11 9 3	0 0 0	10 9 2
3934,26243	0,401E-24	0,401E-24	1,000	6	0 0 1	11 9 2	0 0 0	10 9 1
3954,15805	0,571E-24	0,441E-24	1,293	6	0 0 1	12 9 3	0 0 0	11 9 2
3954,15844	0,147E-24	0,147E-24	1,000	6	0 0 1	12 9 4	0 0 0	11 9 3

* $R = I_{\text{HITRAN}}/I_{[4]}$.

** Для каждого дублета интенсивность соответствует данным [12] для сильной компоненты и данным [4] для слабой.

Как оказалось, сильная компонента вырожденного дублета заимствована из экспериментальных данных [12], тогда как слабая представляет собой расчетную величину из [4]. Вследствие рассогласования расчетных [4] и экспериментальных [12] данных вновь нарушается предписанное теорией соотношение интенсивностей 3:1 между компонентами вырожденного дублета. Очевидно, что во всех подобных случаях величина интенсивности слабой компоненты вырожденного дублета должна быть взята как 1/3 часть интенсивности сильной компоненты из [12].

Заключение

Выполнен анализ точности и согласованности интенсивностей КВ-переходов водяного пара в БД HITRAN2020 в области 2500–6500 cm^{-1} на основе сравнения экспериментальных и рассчитанных вариационным методом и методом эффективного гамильтониана данных при условии соблюдения стабильности расчета. Установлено, что вариационный расчет интенсивностей [4], используемый в БД HITRAN2020, должен быть скорректирован для полос поглощения (001)–(000), (020)–(000), (011)–(000) и (110)–(000) с использованием нормировочных коэффициентов 1,010; 1,007; 1,015 и 1,030 соответственно. Этот вывод особенно важен для сильных полос (011)–(000) и (110)–(000), где расчетные значения интенсивностей используются для подавляющего большинства сильных линий.

Сравнение экспериментальных данных [12, 13] с расчетными интенсивностями, полученными разными методами, позволило провести экспертизу экспериментальной информации и выявить менее точные значения интенсивностей.

В итоге проведенного анализа скорректирован по значениям и кодам точности интенсивностей список линий поглощения водяного пара в области 2500–6500 cm^{-1} .

Благодарности. Авторы благодарят С.Н. Михайленко за полезные обсуждения.

Финансирование. Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (№ 22-79-10203, <https://rscf.ru/project/22-79-10203/>).

Список литературы

1. The HITRAN Database. <https://hitran.org>.
2. Delahaye T., Armante R., Scott N.A., Jacquinet-Husson N., Chédin A., Crépeau L., Crevoisier C., Douet V., Perrin A., Barbe A., Boudon V., Campargue A., Couderc L.H., Ebert V., Flaud J.-M., Gamache R.R., Jacquemart D., Jolly A., Kwabia Tchana F., Kyuberis A., Li G., Lyulin O.M., Manceron L., Mikhailenko S., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A., Perevalov V.I., Richard C., Starikova E., Tashkun S.A., Tyuterev V.I., Vander Auwera J., Vispoel B., Yachmenev A., Yurchenko S. The 2020 edition of the GEISA spectroscopic database // J. Mol. Spectrosc. 2021. V. 380. P. 111510. DOI: 10.1016/j.jms.2021.111510.
3. Schwenke D.W., Partridge H. Convergence testing of the analytic representation of an *ab initio* dipole moment function for water: Improved fitting yields improved intensities // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 6592. DOI: 10.1063/1.1311392.
4. Conway E.K., Gordon I.E., Kyuberis A.A., Polyansky O.L., Tennyson J., Zobov N.F. Calculated line lists for H_2^{16}O and H_2^{18}O with extensive comparisons to theoretical and experimental sources including the HITRAN2016 database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2020. V. 241. P. 106711. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.106711.
5. URL: <https://hitran.org>. H_2O -S-73.
6. Lodi L., Tennyson J., Polyansky O.L. A global, high accuracy *ab initio* dipole moment surface for the electronic ground state of the water molecule // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. P. 034113–034113-10. DOI: 10.1063/1.3604934.
7. Barber R.J., Tennyson J., Harris G.J., Tolchenov R.N. A high-accuracy computed water line list // Mon. Not. R. Astron. Soc. 2006. V. 368. P. 1087–1094. DOI: 10.1111/j.1365-2966.2006.10184.x.
8. Polyansky O.L., Kyuberis A.A., Zobov N.F., Tennyson J., Yurchenko S.N., Lodi L. ExoMol molecular line

- lists XXX: A complete high-accuracy line list for water // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2018. V. 480. P. 2597.
9. Voronin B.A., Tennyson J., Lodi L., Kozodoeva A.V. The VoTe room temperature H_2^{16}O line list up to 25000 cm^{-1} // *Opt. Spectrosc.* 2019. V. 127. P. 967–973. DOI: 10.1134/S0030400X19120397.
 10. Овсянников Р.И., Третьяков М.Ю., Кошелев М.А., Галанина Т.А. О неопределенности расчетных интенсивностей линий водяного пара в субтерагерцевом диапазоне частот // *Оптика атмосфер. и океана*. 2023. Т. 36, № 7. С. 523–533; Ovsyannikov R.I., Tret'yakov M.Yu., Koshelev M.A., Galanina T.A. On the uncertainty of the calculated intensities of water vapor lines in the sub-THz frequency range // *Atmos. Ocean. Opt.* 2023. V. 36, N 6. P. 601–612. DOI: 10.1134/S1024856023060131.
 11. Toth R.A. Linelist of water vapor parameters from 500 to 8000 cm^{-1} . USA, 2009. URL: <https://mark4sun.jpl.nasa.gov/h2o.html> (last access: 26.02.2024).
 12. Loos J., Birk M., Wagner G. Measurement of positions, intensities and self-broadening line shape parameters of H_2O lines in the spectral ranges $1850\text{--}2280\text{ cm}^{-1}$ and $2390\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 203. P. 119–132. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.02.013.
 13. Birk M., Wagner G., Loos J., Mondelain D., Campargue A. ESA SEOM-IAS-spectroscopic parameters database $2.3\text{ }\mu\text{m}$ region // *Zenodo*. 2017. DOI: 10.5281/zenodo.1009126.
 14. Lodi L., Tennyson J. Line lists for H_2^{18}O and H_2^{17}O based on empirically-adjusted line positions and *ab initio* intensities // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2012. V. 113. P. 850–858. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2012.02.023.
 15. Solodov A.M., Petrova T.M., Solodov A.A., Deichuli V.M., Naumenko O.V. FT spectroscopy of water vapor in the $0.9\text{ }\mu\text{m}$ transparency window // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2021. V. 293. P. 108389. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2022.108389.
 16. Vasilchenko S.S., Mikhailenko S.N., Campargue A. Water vapor absorption in the region of the oxygen A-band near 760 nm // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2021. V. 725. P. 451–455. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107847.
 17. Vasilchenko S., Mikhailenko S.N., Campargue A. Cavity ring down spectroscopy of water vapour near 750 nm : A test of the HITRAN2020 and W2020 line lists // *Mol. Phys.* 2022. P. 2051762. DOI: 10.1080/00268976.2022.2051762.
 18. Василенко И.А., Синеца Л.Н., Сердюков В.И. Светодиодная Фурье-спектроскопия H_2^{16}O в диапазоне $14800\text{--}15500\text{ cm}^{-1}$ // *Оптика атмосфер. и океана*. 2024. Т. 37, № 3. С. 196–202. DOI: 10.15372/AOO20240302.
 19. Дейчули В.М., Петрова Т.М., Солодов А.М., Солодов А.А. Анализ интенсивностей линий поглощения молекулы воды в ИК-области // *Оптика атмосфер. и океана*. 2023. Т. 36, № 8. С. 613–618. DOI: 10.15372/AOO20230801.
 20. Flaud J.-M., Camy-Peyret C. Vibration-rotation intensities in H_2O -type molecules. Application to the $2\nu_2$, ν_1 , and ν_3 bands of H_2^{16}O // *J. Mol. Spectrosc.* 1975. V. 55, N 1–3. P. 278–310. DOI: 10.1016/0022-2852(75)90270-2.

I.A. Vasilenko, O.V. Naumenko. Expert assessment of the accuracy of determining the intensity of vibrational-rotational lines of water vapor in the HITRAN database in the range $2500\text{--}6500\text{ cm}^{-1}$.

An expert assessment of the accuracy codes for the intensities of rovibrational transitions of water vapor in the spectral range $2500\text{--}6500\text{ cm}^{-1}$ of the HITRAN2020 database has been carried out. From comparison with experimental data, the normalization coefficients of the variational calculation by Conway E.K., Gordon I.E., Kyuberis A.A., Polyansky O.L., Tennyson J., Zobov N.F. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2020. V. 241. P. 106711 were determined; for the absorption bands (001)–(000), (020)–(000), (011)–(000), and (110)–(000), they were 1.010, 1.007, 1.013, and 1.030, respectively. Using variational calculations and modeling based on the effective Hamiltonian approach, the analysis of experimental data from the HITRAN2020 database has been conducted, revealing less accurate values. Based on these results, an adjusted list of H_2^{16}O absorption lines in the range $2500\text{--}6500\text{ cm}^{-1}$ has been constructed, which can be useful for natural experiments.